



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

مقاله پژوهشی



محتوای یونی و منابع انتشار احتمالی ذرات معلق هوای شهر تبریز در سال ۹۳-۹۲

اکبر غلامپور^۱، محمد صادق حسنوندا^۲، رامین نبی زاده^۳، زهرا علیزاده^۴، امیر حسین محوی^{۵*}

۱. دکتری بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران
۲. دکترای بهداشت محیط، استادیار مرکز تحقیقات آلودگی هوا، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۳. دکتری بهداشت محیط، استاد دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۴. دانشجوی کارشناسی ارشد رشته مهندسی بهداشت محیط، دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تبریز، تبریز، ایران
۵. (نویسنده مسئول): مرکز تحقیقات آلودگی هوا، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران
۶. دکتری بهداشت محیط، استادیار دانشکده بهداشت، دانشگاه علوم پزشکی تهران، تهران، ایران

چکیده

اطلاعات مقاله:

زمینه و هدف: مطالعه حاضر بمنظور تعیین میزان غلظت و تغییرات یون‌های محلول در آب موجود در ذرات معلق TSP و PM_{10} هوای محیطی شهر تبریز با هدف تعیین منابع احتمالی انتشار این ذرات انجام گرفت.

روش بررسی: در طول شهریور ۱۳۹۲ الی مرداد ۱۳۹۳ با استفاده از دستگاه نمونه بردار با حجم بالا از ذرات معلق هوا نمونه‌برداری گردید. یون‌های محلول در آب موجود در ذرات معلق با استفاده از دستگاه اولتراسونیک استخراج شده و نهایتاً به کمک دستگاه IC میزان یون‌ها اندازه‌گیری شد. با استفاده از نرم افزار $Stata12$ ، آنالیز رگرسیون خطی بین یون‌ها انجام شد تا ترکیبات عمده تشکیل دهنده یون‌های ذرات مشخص گردد؛ همچنین بمنظور تعیین منابع احتمالی انتشار ذرات PM_{10} ، از مدل چرخشی واریماکس استفاده شد.

یافته‌ها: مجموع غلظت یون‌های محلول در آب موجود در ذرات TSP و PM_{10} هوای محیطی شهر تبریز به ترتیب برابر $20/33 \pm 20/77$ و $16/04 \pm 14/08 \mu g/m^3$ بدست آمد. در ذرات TSP و PM_{10} یون‌های سولفات ($1/69 \pm 5/79 \mu g/m^3$) و نیترات ($1/47 \pm 7/9 \mu g/m^3$) عمده‌ترین یون‌های محلول در آب موجود در ذرات بوده و یون‌های کلسیم و سدیم در مرتبه بعدی قرار داشتند.

نتیجه‌گیری: نتایج مدلسازی مشخص نمود که ذرات معدنی ناشی از خاک حاشیه شهر و ذرات ثانویه ناشی از احتراق سوخت‌ها به همراه تعلیق مجدد ذرات از خاک‌های آلوده منبع انتشار حدود ۸۰ درصد از ذرات معلق PM_{10} منطقه شهری هستند.

تاریخ دریافت: ۹۵/۰۱/۲۹
تاریخ ویرایش: ۹۵/۰۴/۲۰
تاریخ پذیرش: ۹۵/۰۴/۲۷
تاریخ انتشار: ۹۵/۰۹/۳۰

واژگان کلیدی: آلودگی هوا، ذرات معلق،
محتوای یونی، منابع انتشار، شهر تبریز

پست الکترونیکی نویسنده مسئول:
ahmahvi@yahoo.com

مقدمه

آلودگی هوای ناشی از فعالیت‌های انسانی در شهرها، حاوی ترکیبات پیچیده و مختلف است که برخی از آنها دارای اثرات بهداشتی و سمی هستند. احتراق سوخت‌های فسیلی جهت حمل و نقل، تولید انرژی و سایر فعالیت‌های انسانی از جمله مواردی است که منجر به تولید آلاینده‌های مختلف در هوای شهرها می‌شود و مواجهه با این آلاینده‌ها بخش جدانشدنی از زندگی شهری شده است (۱، ۲). سهم نسبی هر کدام از منابع احتراق مختلف تحت تاثیر عوامل مختلف اقتصادی، اجتماعی و فاکتورهای تکنیکی قرار دارد اما به هر حال در تمام موارد آلاینده‌هایی از قبیل ذرات معلق، دی اکسید گوگرد، اکسید نیتروژن و مونوکسید کربن بعنوان آلاینده‌های اولیه بطور مستقیم از فرایندهای احتراق تولید می‌شوند و از طرفی آلاینده‌هایی از قبیل ازن و ذرات معلق بعنوان آلاینده ثانویه در اتمسفر ایجاد می‌گردند (۱). منابع عمده انتشار ذرات معلق در هوای شهرها، احتراق سوخت‌های فسیلی در حمل و نقل، نیروگاه‌ها و صنایع است. انتشار از موتورها، ترمزها، سایش لاستیک‌ها و ذرات ناشی از سطح خیابان‌ها از جمله موارد تولید ذرات معلق طی عملیات حمل و نقل هستند. با توجه به افزایش روزافزون خودروهای دیزلی در کشورهای توسعه یافته، ذرات ناشی از این خودروها بیشترین میزان ذرات معلق موجود در هوای شهرهای بزرگ (۹۰ درصد) را در بر می‌گیرند (۳، ۴).

اکنون اثرات بهداشتی ذرات معلق موجود در هوای محیطی بخوبی شناخته شده است ولی یک شکاف بزرگ در خصوص سمیت ذرات معلق اینست که کدام ترکیب یا ترکیبات موجود در این ذرات و یا کدام مشخصه فیزیکی و شیمیایی آنها مهمترین عامل بروز اثرات است (۵). ذرات معلق هوای محیطی یک آلاینده با مشخصات شیمیایی خاص نبوده و از منابع مختلف تولید شده و دارای مشخصات شیمیایی، اندازه و قابلیت انحلال متفاوتی هستند؛ لذا اثرات بهداشتی و سمیت مختلفی ایجاد می‌نمایند (۶). Atkinson و همکاران (۲۰۱۰) گزارش کرده‌اند که بین

غلظت ذرات معلق ثانویه (بخصوص $PM_{2.5}$ ثانویه، سولفات و نیترات) و افزایش تعداد مراجعات بیماران تنفسی در لندن ارتباط مستقیم وجود دارد (۷). مطالعات اپیدمیولوژیک نشان داده است که سولفات‌ها یا سایر آئروسول‌های اسیدی به تنهایی و یا با ترکیب ازن میزان مرگ و میر را افزایش می‌دهند (۸، ۹). مطالعات Maynard و همکاران نشان داد که بین ذرات سولفات و نیتراته ناشی از نیروگاه‌ها و افزایش مرگ در بوستون ارتباط معنی‌داری وجود دارد (۱۰). همچنین بین متوسط سولفات و نیترات موجود در ذرات معلق با تولد زودرس نوزادان ارتباط معنی‌داری پیدا شده است (۱۱). واکنش بین سولفات‌ها و سایر آلاینده‌ها می‌تواند اندازه و خواص شیمیایی و سطحی ذرات را تغییر داده و در نتیجه بر پتانسیل اثرات بهداشتی ذرات تاثیر عمده‌ای بگذارد (۱۲).

از طرفی بمنظور برنامه‌ریزی جهت کنترل و کاهش انتشار ذرات معلق، باید منابع آلاینده‌ای که بیشترین مقدار ذرات را منتشر کرده و بالاترین اثرات بهداشتی را ایجاد می‌کنند شناسایی گردند. برخی از روش‌های شناسایی منابع انتشار احتمالی ذرات معلق سهم‌بندی منابع، آنالیز فاکتورها، اطلاعات خاص شیمیایی و ارزیابی دقیق مواجهه با ذرات است (۱۳). استفاده از اطلاعات مربوط به یون‌های موجود در ذرات معلق و ارتباط بین آنها و همچنین تعیین یون‌هایی که بالاترین مقدار را در ساختار ذرات دارند بعنوان یکی از روش‌های تعیین منابع انتشار احتمالی ذرات بشمار می‌رود (۱۴).

شهر تبریز مرکز استان آذربایجان شرقی است. این شهر با جمعیت بیش از ۱/۷ میلیون نفر، چند صد هزار خودرو، مصرف میلیون‌ها لیتر بنزین، صنایع آلاینده‌ساز نظیر پالایشگاه، پتروشیمی و نیروگاه حرارتی (که در مجاورت و ۵ کیلومتری این شهر قرار دارد)، شهرک‌های صنعتی اطراف آن، صنایع بزرگ و کوچک مختلف مستقر در داخل و حاشیه شهر و ... یکی از بزرگ‌ترین و آلوده‌ترین شهرهای ایران است (۱۵). با این حال تاکنون مطالعه‌ای در خصوص ترکیبات شیمیایی ذرات معلق موجود در هوای شهر تبریز و تعیین منابع انتشار

احتمالی آنها صورت نگرفته است. لذا هدف از این مطالعه تعیین میزان غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در ذرات و تعیین منابع احتمالی انتشار ذرات معلق در این شهر است.

مواد و روش‌ها

جهت تعیین محتوای آنیون‌ها و کاتیون‌های موجود در ذرات معلق TSP و PM₁₀ هوای شهر تبریز از ابتدای شهریور سال ۱۳۹۲ تا انتهای مرداد ماه ۱۳۹۳ نمونه‌برداری از ذرات معلق انجام شد. محل نمونه‌برداری از هوای منطقه مسکونی شهر تبریز پشت بام دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تبریز و منطقه صنعتی محوطه پتروشیمی تبریز انتخاب گردید. با توجه به رهنمود سازمان حفاظت محیط زیست آمریکا و امکانات در دسترس در این تحقیق، هر ۶ روز یک نمونه ۲۴ ساعته (۲۸ نمونه از هر منطقه) ذرات معلق هوا از محل‌های مورد نظر و با استفاده از دو دستگاه high volume sampler ساخت کارخانه اندرسون کشور آمریکا بر روی فیلترهایی از جنس فایبر گلاس تهیه گردید (۱۶).

پس از نمونه‌برداری، فیلترها براساس سطحی که ذرات بر روی آن جمع شده بودند به چهار قسمت مساوی تقسیم شده و یک چهارم از فیلتر برداشته شده و به قطعات ریز خرد شدند؛ قطعات ریز شده در داخل ارلن‌های ۱۰۰ mL ریخته شده سپس ۴۰ mL آب مقطر ۲ بار تقطیر با مقاومت الکتریکی بیشتر از ۱۸ Ω cm به آنها اضافه گردیده (۱۷) و بمدت ۲ h بر روی شیکر با سرعت ۱۸۰-۲۰۰ rpm قرار داده شدند. سپس ارلن‌ها به مدت ۳۰ min داخل دستگاه اولتراسونیک (قدرت

۱۳۰ KHz) قرار گرفتند. پس از اتمام نیم ساعت و حل شدن آنیون‌ها و کاتیون‌ها در آب مقطر، محلول حاصله با استفاده از سرنگ‌های یکبار مصرف از میکروفیلتر با اندازه روزنه ۰/۴۵ μm (ساخت Schleicher & Schuell) عبور داده شده و مقادیر یون‌ها توسط دستگاه یون کروماتوگرافی (Ion Chromatography) ساخت کشور سوئیس اندازه‌گیری شد (۱۸). برای تمام نمونه‌های شاهد آزمایشگاهی و میدانی به همراه سایر نمونه‌های برداشت شده و با روش فوق الذکر، محلول‌های مورد نظر تهیه شده و مقادیر آنیون‌ها و کاتیون‌های آنها مشخص گردید (۱۹). حد تشخیص دستگاه IC برای اندازه‌گیری آنیون‌ها و کاتیون‌ها بر حسب میکروگرم در میلی‌لیتر و نانوگرم در مترمکعب به همراه ضرایب بازیافت آنیون‌ها، کاتیون‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

بمنظور تعیین سهم منابع مختلف در انتشار یون‌های محلول در آب موجود در ذرات، آنالیز رگرسیون خطی مربوط به ارتباط بین یون‌ها با استفاده از نرم افزار آماری Stata 12 انجام گرفت. در این آنالیز علاوه بر مقادیر ضرایب ارتباطی بین یون‌ها، شدت ارتباط بین آنها نیز مشخص شد؛ به نحوی که هر چه تعداد ستاره‌های موجود در یک خانه از جدول بیشتر باشد نشان‌دهنده ارتباط قوی‌تر بین دو یون است (P < ۰/۰۱). جهت تعیین گروه‌های یونی که احتمالاً منشا انتشار مشابهی داشتند و نهایتاً تعیین منابع احتمالی انتشار ذرات PM₁₀ در منطقه شهری آنالیز فاکتور با استفاده از نرم افزار R انجام گرفت. این آنالیز با استفاده از تحلیل ترکیبات تشکیل دهنده عمده ذرات و روش چرخشی واریماکس انجام شد (>1 Eigenvalues) (۱۹).

جدول ۱- مقادیر MDLs و کارایی بازیابی برای یون‌های محلول در آب

Ca ²⁺	Mg ²⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	NO ₃ ⁻	NO ₂ ⁻	Cl ⁻	F ⁻	یون
۰/۰۰۵۳	۰/۰۱۲۵	۰/۰۰۴۴	۰/۰۰۶۳	۰/۰۹۵	۰/۰۴۵	۰/۰۰۶۱	۰/۰۵۲	۰/۰۰۳۶	۰/۰۰۶۵	۰/۰۰۳۷	برحسب μg/mL
۰/۱	۰/۳	۰/۱	۰/۲	۲/۵	۱/۲	۰/۲	۱/۴	۰/۱	۰/۲	۰/۱	برحسب ng/m ^۳
۱۰۹-	۱۱۲-	۱۰۱-	۷۸-	۹۷-	۱۰۲-	۹۵-	۹۸-۱۰۴	۱۰۰-	۹۹-	۱۰۵-	ضریب بازیافت ^۱ (درصد)
۱۲۲	۱۳۳	۱۰۳	۱۰۶	۱۰۳	۱۰۴	۱۰۶	۱۱۷	۱۰۳	۱۰۷		

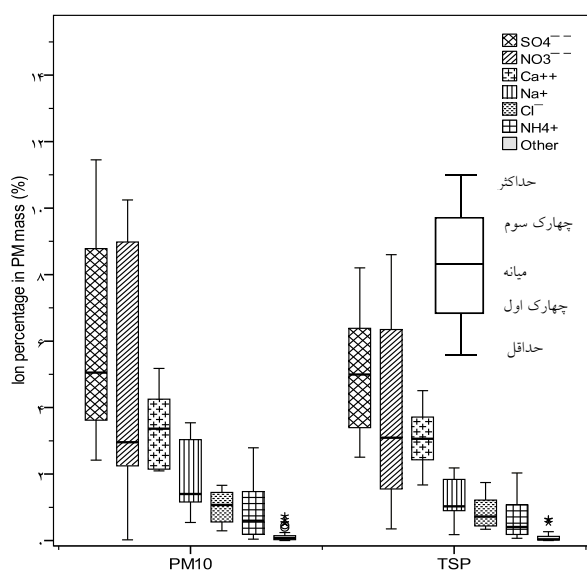
^۱ Based on 3 blank filters (n= 5)

یافته‌ها

مجموع غلظت یون‌های محلول در آب موجود در ذرات TSP برابر $27/38 \pm 18/61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ اندازه‌گیری شد. در این ذرات، یون‌های سولفات و نیترات به ترتیب با دارا بودن غلظت یون‌های $8/47 \pm 7/9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ و $8/69 \pm 5/79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ بیشترین غلظت یون‌های محلول در آب را بخود اختصاص داده و در ادامه یون‌های کلسیم و کلراید به ترتیب با غلظت متوسط $4/17 \pm 2/23 \mu\text{g}/\text{m}^3$ و $2/47 \pm 2/43 \mu\text{g}/\text{m}^3$ جزو یون‌های غالب در ذرات TSP بودند. ترتیب یون‌های موجود در ذرات TSP براساس غلظت آنها در مترمکعب هوا بشرح زیر بدست آمد:

سولفات < نیترات < کلسیم < کلراید < سدیم < آمونیوم < پتاسیم < منیزیم < فلوراید < فسفات < نیتريت
همچنین در ذرات PM_{10} یون‌های سولفات و نیترات با غلظت متوسط سالیانه $5/45 \pm 5/61 \mu\text{g}/\text{m}^3$ و $6/52 \pm 5/24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ یون‌های محلول در آب بوده و یون‌های کلسیم و سدیم به ترتیب با غلظت $2/49 \pm 1/55 \mu\text{g}/\text{m}^3$ و $1/95 \pm 1/44 \mu\text{g}/\text{m}^3$ در مرتبه بعدی قرار داشتند. در ذرات PM_{10} مجموع یون‌های اندازه‌گیری شده برابر $18/89 \pm 14/89 \mu\text{g}/\text{m}^3$ بوده و محتوای یونی آنها براساس میزان غلظت در متر مکعب هوا به ترتیب زیر بدست آمد:

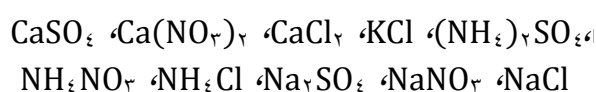
سولفات < نیترات < کلسیم < سدیم < کلراید < آمونیوم < پتاسیم < فسفات < منیزیم < فلوراید < نیتريت
همانگونه که در نمودار ۱ مشاهده می‌شود در ذرات TSP، یون‌های سولفات و نیترات به ترتیب با دارا بودن میانگین $6/67 \pm 3/3$ درصد و $6/05 \pm 5/1$ درصد بیشترین سهم را در جرم ذرات TSP بخود اختصاص داده و مجموع آنیون‌ها و کاتیون‌های اندازه‌گیری شده در ذرات PM_{10} ۲۳/۲۵±۱۰/۹ درصد از جرم ذرات TSP بدست آمد. همچنین در ذرات PM_{10} ، یون‌های سولفات و نیترات به ترتیب با $7/78 \pm 3/63$ درصد و $7/03 \pm 6/2$ درصد بالاترین سهم از جرم ذرات را بخود اختصاص دادند. مجموع جرم آنیون‌ها و کاتیون‌های سنجش شده ۲۲/۹۲±۱۱/۲۶ درصد از جرم ذرات محاسبه گردید.



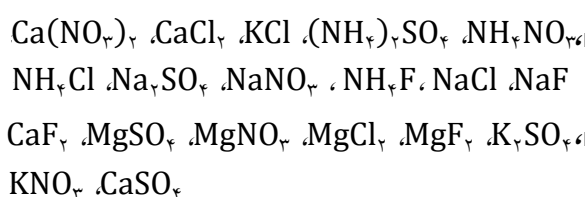
نمودار ۱- نمودار جعبه‌ای درصد جرمی یون‌های محلول در آب موجود در ذرات TSP و PM_{10} (n=۲۸)

بمنظور تعیین ترکیبات احتمالی موجود در TSP و PM_{10} ماتریس ارتباط بین غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اندازه‌گیری شده با استفاده از آنالیز رگرسیون خطی به کمک نرم افزار آماری Stata12 تهیه شد که در جدول ۲ ارائه شده است. در این جدول یون‌های دارای ارتباط قوی (بیش از ۰/۵) بصورت اعداد پررنگ نمایش داده شده و همچنین اعداد دارای P-value کمتر از ۰/۰۵ با یک ستاره و اعداد با P-value کمتر از ۰/۰۱ با دو ستاره مشخص شده است.

با توجه به ضرائب همبستگی موجود در جدول ۲ می‌توان گفت که موارد زیر عمده ترکیبات یونی ذرات TSP هستند:



همچنین می‌توان گفت که ترکیبات زیر بخش اعظم یون‌های ذرات PM_{10} شهر تبریز را ایجاد می‌نمایند:



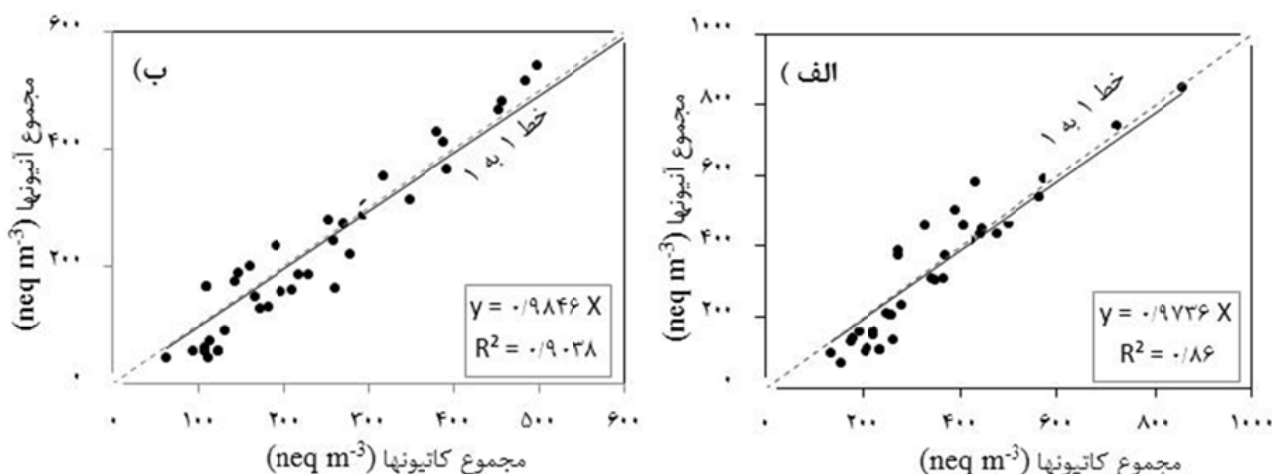
جدول ۲- ماتریس ارتباط بین آنیون‌ها و کاتیون‌ها در ذرات معلق TSP و PM₁₀

	Na ⁺	NH ₄ ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻
TSP										
NH ₄ ⁺	۰/۶۶۴ ^۲									
K ⁺	۰/۵۲۳ ^۲	۰/۵۶۵ ^۲								
Mg ²⁺	۰/۵۱۶ ^۲	۰/۴۱۲ ^۱	۰/۵۹۹ ^۲							
Ca ²⁺	۰/۶۹۸ ^۲	۰/۵۵۴ ^۲	۰/۵۹۲ ^۲	۰/۸۶۷ ^۲						
F ⁻	۰/۴۸۷ ^۱	۰/۳۴۶	۰/۳۹۲ ^۱	۰/۴۰۳ ^۱	۰/۴۷۹ ^۱					
Cl ⁻	۰/۸۸۹ ^۲	۰/۵۶۴ ^۲	۰/۵۷۴ ^۲	۰/۴۵۵ ^۱	۰/۶۷۳ ^۲	۰/۶۲۱ ^۲				
NO ₂ ⁻	۰/۱۲۴	۰/۵۳۱ ^۱	-۰/۳۷۳	-۰/۰۷۷	-۰/۰۱۵	۰/۲۵۴	۰/۲۰۳			
NO ₃ ⁻	۰/۵۶۹ ^۲	۰/۷۵ ^۲	۰/۳۸۴	۰/۲۶۳	۰/۴۶۸ ^۱	۰/۴۳ ^۱	۰/۶۲ ^۲	۰/۸۱۶ ^۲		
SO ₄ ²⁻	۰/۶۵۲ ^۲	۰/۷۷۷ ^۲	۰/۱۸۷	۰/۳۳۴	۰/۷۵ ^۲	۰/۴۸۲ ^۱	۰/۶۶۴ ^۲	۰/۷۷۹ ^۲	۰/۸۰۸ ^۲	
PO ₄ ²⁻	-۰/۴۲۵	-۰/۷۴۶	-۰/۹۱ ^۱	-۰/۰۷۵	-۰/۰۸۶	-۰/۲۵۷	-۰/۴۷۸	-۰/۰۴۸	-۰/۱۲۹	-۰/۳۲۸
PM₁₀										
NH ₄ ⁺	۰/۷۶۷ ^۲									
K ⁺	۰/۶۲۵ ^۲	۰/۷۷۶ ^۲								
Mg ²⁺	۰/۵۴۶ ^۲	۰/۶۵۵ ^۲	۰/۶۱۱ ^۲							
Ca ²⁺	۰/۵۶۲ ^۲	۰/۶۸۶ ^۲	۰/۶۰۹ ^۲	۰/۹۱۴ ^۲						
F ⁻	۰/۶۰۵ ^۲	۰/۸۰۷ ^۲	۰/۴۹ ^۱	۰/۷۹۸ ^۲	۰/۷۷۳ ^۲					
Cl ⁻	۰/۸۷ ^۲	۰/۷۱۷ ^۲	۰/۷۲۳ ^۲	۰/۵۸ ^۲	۰/۶۱۹ ^۲	۰/۵۵۳ ^۲				
NO ₂ ⁻	۰/۷۵۱ ^۲	۰/۸۱۴ ^۲	۰/۲۳۵	۰/۶۳۹ ^۲	۰/۵۹۱ ^۲	۰/۸۶۵ ^۲	۰/۶۴۹ ^۲			
NO ₃ ⁻	۰/۷۴۷ ^۲	۰/۹۰۵ ^۲	۰/۷۹ ^۲	۰/۷۳۶ ^۲	۰/۷۴ ^۲	۰/۷۰۹ ^۲	۰/۷۲۳ ^۲	۰/۵۳۸ ^۱		
SO ₄ ²⁻	۰/۷۸۴ ^۲	۰/۸۵۵ ^۲	۰/۷۵۲ ^۲	۰/۸۲۴ ^۲	۰/۸۶۳ ^۲	۰/۷۲۳ ^۲	۰/۷۷۱ ^۲	۰/۵۶۱ ^۲	۰/۸۳۲ ^۱	
PO ₄ ²⁻	-۰/۱۱	-۰/۴۴۵	-۰/۰۴۱	۰/۴۳۸	۰/۱۲۲	-۰/۴۷۷	۰/۶۲۸	۰/۲۸۳	-۰/۲۴۶	-۰/۳۷۴

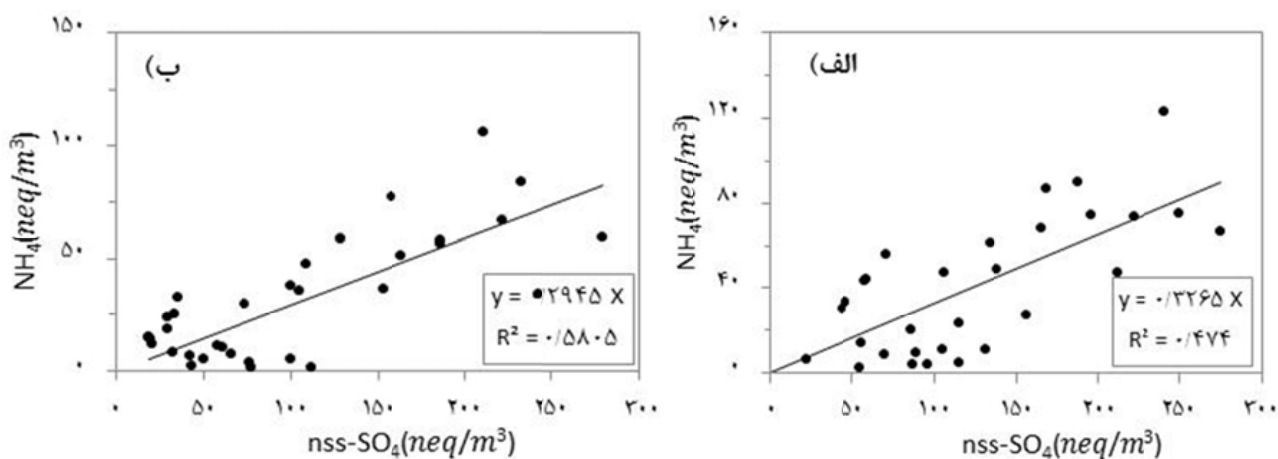
(اعداد پر رنگ نشان‌دهنده ارتباط مناسب بین دو پارامتر هستند). ¹P < ۰/۰۵ ²P < ۰/۰۱

آمونیم در ذرات معلق TSP و PM₁₀ می‌تواند بیانگر وجود سهم بیشتر ترکیبات سولفور نسبت به ترکیبات آمونیم باشد. بمنظور مشخص نمودن گروه‌های یونی که احتمالاً منشأ انتشار مشابهی دارند و نهایتاً تعیین منابع احتمالی انتشار ذرات PM₁₀، آنالیز فاکتور انتشار با استفاده از نرم افزار R انجام گردید. این آنالیز با استفاده از تحلیل اجزاء تشکیل‌دهنده عمده ذرات و بصورت روش چرخشی واریانس انجام شد. در مورد یون‌های محلول در آب ذرات PM₁₀، تعداد دو فاکتور یا دو منبع انتشار عمده قابل تفکیک مشاهده گردید. پس از اینکه تعداد فاکتور ۲ در نرم افزار R تعریف شد نرم افزار عناصر عمده ناشی از هر منبع را پیش‌بینی کرد. عناصر عمده موجود در هر فاکتور که ارتباط زیادی با هم دارند به همراه سهم احتمالی هر منبع انتشار در قالب جدول ۳ ارائه شده است.

در نمودار ۲ ارتباط بین غلظت‌های اکی‌والانی مجموع آنیون‌ها و مجموع کاتیون‌های محلول در آب نمونه‌های TSP و PM₁₀ ارائه شده است. طبق مطالعات بعمل آمده تعیین ارتباط و تعادل میان غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اندازه‌گیری شده بر حسب میلی اکی‌والان در متر مکعب هوا، می‌تواند بعنوان شاخصی جهت تایید و اعتماد به صحت اندازه‌گیری‌ها مورد استفاده قرار گیرد. در نمودار ۳ منحنی تعادلی بین سولفات و آمونیم در ذرات TSP و PM₁₀ بر حسب اکی‌والان ترسیم شده است. همانگونه که در نمودار مشاهده می‌شود علی‌رغم اینکه ضریب همبستگی بین ترکیبات ذکر شده کم است ولی با استفاده از این منحنی می‌توان گفت که در ذرات TSP مقدار سولفات آمونیم نسبت به ذرات PM₁₀ بیشتر بوده و در ذرات PM₁₀ سایر ترکیبات آمونیم از جمله نترات آمونیم مقدار بیشتری را بخود اختصاص می‌دهند. وجود مقادیر بیشتر سولفات نسبت به



نمودار ۲- ارتباط بین غلظت‌های اکی‌والانی مجموع آنیون‌ها و مجموع کاتیون‌های محلول در آب ذرات الف (TSP و ب) PM_{10}



نمودار ۳- ارتباط بین غلظت‌های اکی‌والانی سولفات ($nss-SO_4$) و یون آمونیوم در ذرات الف (TSP و ب) PM_{10}

ذرات $PM_{2.5}$ بیشترین غلظت به ترتیب مربوط به یون‌های سولفات، نیترات، آمونیوم، کلراید، کلسیم و پتاسیم بوده در حالی که در ذرات TSP بیشترین غلظت به ترتیب مربوط به یون‌های سولفات، نیترات، کلراید، کلسیم، آمونیوم و سدیم بود. یون‌های اصلی عمدتاً به شکل سولفات آمونیوم- نیترات کلسیم- کلراید کلسیم و سولفات کلسیم در ذرات آئروسول بود (۲۰). با مقایسه نتایج مربوط به ذرات TSP با نتایج مطالعه حاضر مشاهده می‌شود که تقریباً ترکیبات آنیون‌ها و کاتیون‌های

بحث

در سال ۲۰۰۶ تحقیقی در دانشگاه شانگهای بر روی چرخه فصلی؛ شیمی یونی و منابع $PM_{2.5}$ و TSP در بندر شانگهای انجام گرفت. غلظت روزانه TSP و $PM_{2.5}$ به ترتیب برابر با $666/8-66/8$ و $17/8-217/9$ $\mu g/m^3$ بدست آمد. همچنین مشخص گردید که غلظت یون‌ها به ترتیب ۲۶ و ۳۲ درصد از کل جرم ذرات TSP و $PM_{2.5}$ را شامل گردیده و غلظت یون‌ها در TSP و $PM_{2.5}$ متفاوت است؛ بگونه‌ایی که در

تبریز قرار گرفته بود لذا بدلیل ترکیب سریع تر سولفات با آمونیوم، مقدار سولفات در ذرات معلق بیشتر از میزان نیترات اندازه گیری شده است.

Shahsavani و همکاران تغییرات غلظت آنیون ها و کاتیون های محلول در آب موجود در ذرات معلق شهر اهواز را بررسی نموده و دریافتند که مجموع غلظت یون ها در ذرات TSP و PM₁₀ در فصل بهار به ترتیب برابر ۱۰۳/۱۴ و ۷۲/۵ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ است که به ترتیب ۶/۳ و ۵/۴ درصد از کل جرم ذرات را در این فصل شامل می شوند. با مقایسه مطالعه حاضر با مطالعه انجام شده در شهر اهواز مشاهده گردید که علاوه بر اینکه مقادیر مجموع یون ها در شهر تبریز کمتر از شهر اهواز بود، روند تغییرات غلظتی یون ها در فصول مختلف در دو شهر نیز با هم تفاوت داشت؛ بنحویکه در شهر اهواز بیشترین مقدار آنیون ها و کاتیون ها در فصول تابستان و زمستان مشاهده گردید که می تواند ناشی از شرایط جوی متفاوت و نیز وجود آلاینده های متعدد از جمله پالایشگاه ها و چاه های فراوان در شهر اهواز باشد (۲۲).

Wang و همکاران در سال ۲۰۰۶ نسبت کاتیون ها به آنیون ها را در ذرات TSP و PM_{2.5} بررسی نموده و دریافتند که در روزهای عادی نسبت کاتیون ها به آنیون ها در ذرات TSP و PM_{2.5} به ترتیب برابر ۱/۳۵ و ۱/۱ است. ایشان نتیجه گرفتند که بالا بودن نسبت آنیون ها به کاتیون ها در ذرات TSP نشان دهنده بازی بودن این ذرات نسبت به ذرات ریزتر است همچنین وجود نمک های کربناته می تواند به افزایش نسبت کاتیون ها به آنیون ها منجر شود. ذرات ریزتر نسبت به ذرات درشت دارای خاصیت اسیدی بیشتری هستند که می تواند بدلیل وجود سهم بیشتر سولفات ها و نیترات ها در این ذرات باشد (۲۳). براساس ترکیبات شیمیایی موجود در ذرات معلق، مولکول های آب می تواند بعنوان بخش مهمی از ترکیبات ذرات معلق هوا در نظر گرفته شود (۲۴). بخصوص اینکه نمک های معدنی از قبیل سولفات آمونیوم و نیترات آمونیوم می توانند آب را جذب نمایند. نمک های معدنی تا زمانی که رطوبت نسبی

جدول ۳- مقادیر سهم استاندارد شده فاکتورهای مختلف در

انتشار ذرات PM₁₀

یون ها	F _۱	F _۲
Na	۰/۸۲	۰/۲۸
NH _۴	۰/۶۷	۰/۴۷
K	۰/۸۴	۰/۲
Cl	۰/۹	۰/۲۱
NO _۳	۰/۷۹	۰/۴۶
SO _۴	۰/۸	۰/۵۱
NO _۲	۰/۱۳	۰/۵۷
Mg	۰/۴۸	۰/۷۶
Ca	۰/۵۸	۰/۶۷
F	۰/۲۲	۰/۷۹
سهم هر فاکتور از کل عناصر	۰/۴۳	۰/۳۵

(nfactors = 2, rotate = "varimax", scores = T)

مطالعه فوق الذکر مشابه با نتایج حاصل از این مطالعه است. براساس نتایج حاصل از این مطالعه و نیز مطالعات Huang مشخص گردید که غلظت نیترات وابستگی شدیدی به فصل سال داشته و در فصول گرم کمترین مقدار و در فصول سرد سال بیشترین میزان را دارا است (۲۱). از آنجایی که در فصل بهار علاوه بر افزایش دمای محیط، بارش های فراوان هم بوقوع می پیوندد لذا آنیون ها و کاتیون ها محلول در آب به همراه قطرات باران شسته شده و از هوای محیط خارج می شود و باعث می گردد مقادیر آنیون ها و کاتیون ها در فصل بهار نسبت به فصل تابستان کمتر گردد. از طرفی براساس مطالعات انجام یافته مشخص شده است که در نزدیکی منبع انتشار سولفات و نیترات، نسبت غلظت آنها با هم برابر است ولی در فاصله دورتر غلظت سولفات نسبت به نیترات بیشتر می شود. این امر می تواند بدلیل واکنش سریع تر سولفات با آمونیوم و رقابت آن با نیترات و در نتیجه غلبه سولفات بر نیترات باشد (۲۱). از آنجایی که محل نمونه برداری منطقه شهری در این مطالعه در فاصله حدود ۱ کیلومتری یکی از مناطق پر ترافیک شهر

هوا به حد اشباع نرسیده باشد به شکل جامد هستند (۲۵). در ذرات TSP میانگین نسبت کلر به سدیم طی ماه‌های گرم سال در حدود ۰/۴۱ و در ماه‌های سرد سال در حدود ۱/۰۷ بوده و این نسبت در ذرات PM₁₀ به ترتیب برابر ۰/۴۲ و ۰/۷۸ مشاهده گردید. نتایج حاصله نشان داد که کاهش شدید یون کلر در ماه‌های گرم سال در منطقه شهری می‌تواند بدلیل واکنش بیشتر بین نمک با سایر گازهای اسیدی موجود در اتمسفر در فصول گرم سال و در نتیجه تولید HCl فرار یا گازی شکل بیشتر در این فصول باشد (۲۶).

همانگونه که در بالا نیز بیان شد ارتباط و تعادل میان غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اندازه‌گیری شده بر حسب میلی اکی والان در متر مکعب هوا، می‌تواند در تایید و اعتماد به صحت اندازه‌گیری‌ها مورد استفاده قرار گیرد. همانگونه که در نمودارهای موجود در نمودار ۲ نمایش داده شده است شیب خط تعادلی میان غلظت آنیون‌ها و کاتیون‌های اندازه‌گیری شده بر حسب میلی اکی والان در متر مکعب هوا نزدیک به یک است که نشان‌دهنده اینست که یون‌های اندازه‌گیری شده شامل یون‌های اصلی بوده و با هم در تعادل هستند. به بیان دیگر، سایر یون‌هایی که اندازه‌گیری نشده‌اند یا مقادیر جزئی دارند و یا کاتیون‌ها و آنیون‌های سنجش نشده (یون هیدروژن، کربنات و بی‌کربنات) نیز با هم در تعادل هستند. طبق نمودار ۲ ضریب همبستگی (R^۲) بین یون‌ها در ذرات TSP و PM₁₀ به ترتیب برابر ۰/۸۶ و ۰/۹ است که نشان‌دهنده همبستگی خوب بین آنیون‌ها و کاتیون‌ها است. همچنین مشخص شد که ارتباط بین آنیون‌ها و کاتیون‌ها در ذرات PM₁₀ از ذرات TSP بیشتر است (۲۷). همچنین شیب خط مربوط به نسبت آنیون‌ها به کاتیون‌ها (A/C) در ذرات TSP و PM₁₀ به ترتیب برابر ۰/۹۷ و ۰/۹۸ بدست آمد. همانگونه که بیان شد نسبت تعادلی برابر یک نشان‌دهنده خنثی بودن بار ذرات معلق است و شیب کمتر از یک در ذرات معلق نشان‌دهنده وجود نقصان در اندازه‌گیری و تعیین آنیون‌های دیگر از قبیل کربنات‌ها و بی‌کربنات‌ها در ذرات معلق است (۲۸). از طرفی شیب کمتر از یک در تعادل

میان آنیون‌ها به کاتیون‌ها، نشان‌دهنده بازی بودن ذرات TSP و PM₁₀ نمونه برداری شده است (۲۷، ۲۸). براساس اطلاعات جدول ۳ مشخص گردید که تعداد ۲ فاکتور یا منبع انتشار احتمالی قابل تفکیک برای یون‌های محلول در آب ذرات PM₁₀ می‌تواند در نظر گرفت. از طرفی براساس یون‌های تفکیک شده برای هر فاکتور که در جدول ۳ ارائه شده است؛ مشاهده شد که فاکتور ۱، که در حدود ۴۳ درصد از یون‌های موجود در ذرات PM₁₀ را ایجاد می‌نماید، بطور عمده شامل عناصر Na، NH₄، K، Cl، NO₃، SO₄ است. براساس عناصر متناسب به این فاکتور می‌توان گفت که از یک سو بدلیل حضور یون‌های Na و Cl و از طرف دیگر بدلیل سهم بالای یون‌های NH₄، NO₃ و SO₄، به ترتیب ذرات معدنی و ذرات ثانویه ناشی از احتراق، منابع انتشار متناسب به فاکتور ۱ هستند. به بیان دیگر ذرات معدنی ناشی از حاشیه شهر و مناطق بستر دریاچه ارومیه که در بخش شمالی و شمال غربی شهر قرار دارند به همراه ذرات ثانویه ناشی از احتراق انواع سوخت‌ها در منطقه شهری ۴۳ درصد از یون‌های موجود در ذرات PM₁₀ را تولید می‌نمایند. همچنین با توجه به اینکه در فاکتور ۲ یون‌های Ca، Mg و F غالب هستند می‌توان گفت که تعلیق مجدد ذرات از مناطق بایر شهری و نیز زمین‌های اطراف شهر بخصوص مناطق جنوبی شهر که بدلیل عدم وجود پوشش گیاهی مستعد ایجاد ذرات معلق هستند ۳۵ درصد از یون‌های محلول در آب ذرات PM₁₀ منطقه شهری را تشکیل داده‌اند.

نتیجه‌گیری

از دلایل عمده انتشار آلاینده ذرات معلق هوا در شهر تبریز می‌توان به افزایش بی‌رویه تعداد وسایط نقلیه در شهر، تغییرات آب و هوایی، خشکسالی رخ داده طی سال‌های گذشته، ساخت و ساز بی‌رویه در سطح شهر، کمبود فضای سبز و پارک‌های جنگلی در سطح شهر و عدم پوشش گیاهی مناسب حومه شهر اشاره نمود.

تشکر و قدردانی

این مقاله بخشی از پایان‌نامه تحت عنوان "بررسی کیفی و برآورد اثرات بهداشتی ذرات معلق و هیدروکربن‌های چند حلقوی هوای شهر تبریز ناشی از آلودگی هوا و صنایع نفتی" در مقطع دکتری بهداشت محیط است که با حمایت معاونت پژوهشی دانشکده بهداشت دانشگاه علوم پزشکی تهران و مرکز تحقیقات آلودگی هوا، پژوهشکده محیط زیست، دانشگاه علوم پزشکی تهران در قالب طرح پژوهشی به شماره ۲۱۲۵۷-۴۶-۰۱-۹۲ اجرا شده است.

با توجه به اینکه آلودگی هوای شهر تبریز عمدتاً به ذرات معلق هوا مربوط می‌شود، تامین اعتبار مورد نیاز طرح جامع کاهش آلودگی هوا از ضروریات است. در حال حاضر با توجه به وقوع پدیده گرد و غبار فرصت خوبی است که در افزایش فضای سبز و جنگل‌کاری شهر تبریز جدیت نشان داده شود چرا که با افزایش جنگل‌ها و فضای سبز، سالیانه مقادیر زیادی اکسیژن تولید شده و مقدار فراوانی از گاز کربنیک هوا اتمسفر جذب شده و از انتشار ذرات معلق بر روی هوای شهر جلوگیری خواهد گردید.

منابع

1. de Nevers N. Air Pollution Control Engineering. 2nd ed. New York: McGraw-Hill; 2000.
2. Goudarzi G, Geravandi S, Saedimehr S, Mohammadi MJ, Vosoughi Niri M, Salmanzadeh S, et al. Estimation of health effects for PM10 exposure using of Air Q model in Ahvaz City during 2009. Iranian Journal of Health and Environment. 2015;8(1):117-26 (in Persian).
3. Shah SD, Cocker DR, Miller JW, Norbeck JM. Emission rates of particulate matter and elemental and organic carbon from in-use diesel engines. Environmental Science & Technology. 2004;38(9):2544-50.
4. Riedl M, Diaz-Sanchez D. Biology of diesel exhaust effects on respiratory function. Journal of Allergy and Clinical Immunology. 2005;115(2):221-28.
5. Krewski D, Burnett RT, Goldberg MS, Hoover K, Siemiatycki J, Jerrett M, et al. Reanalysis of the Harvard Six Cities Study and the American Cancer Society Study of particulate air pollution and mortality. Cambridge, MA: Health Effects Institute; 2000.
6. Rezaei S, Naddafi K, Jabbari H, Yonesian M, Jamshidi A, Sadat A, et al. Relationship between the particulate matter concentrations in the indoor and ambient air of the Tehran Children Hospital in 2007. Iranian Journal of Health and Environment. 2013;6(1):103-12 (in Persian).
7. Atkinson RW, Fuller GW, Anderson HR, Harrison

- RM, Armstrong B. Urban ambient particle metrics and health: a time-series analysis. *Epidemiology*. 2010;21(4):501-11.
8. Pope III CA, Burnett RT, Thun MJ, Calle EE, Krewski D, Ito K, et al. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution. *JAMA: the Journal of the American Medical Association*. 2002;287(9):1132-41.
 9. Dockery DW, Speizer FE, Stram DO, Ware JH, Spengler JD, Ferris Jr BG. Effects of inhalable particles on respiratory health of children. *American Review of Respiratory Disease*. 1989;139(3):587-94.
 10. Maynard D, Coull BA, Gryparis A, Schwartz J. Mortality risk associated with short-term exposure to traffic particles and sulfates. *Environmental Health Perspectives*. 2007;115(5):751-55.
 11. Darrow LA, Klein M, Flanders WD, Waller LA, Correa A, Marcus M, et al. Ambient air pollution and preterm birth: a time-series analysis. *Epidemiology*. 2009;20(5):689-98.
 12. Kelly FJ, Fussell JC. Size, source and chemical composition as determinants of toxicity attributable to ambient particulate matter. *Atmospheric Environment*. 2012;60:504-26.
 13. Grahame TJ, Schlesinger RB. Health effects of airborne particulate matter: do we know enough to consider regulating specific particle types or sources? *Inhalation Toxicology*. 2007;19(6-7):457-81.
 14. Deshmukh DK, Tsai YI, Deb MK, Zarmas P. Characteristics and sources of water-soluble ionic species associated with PM10 particles in the ambient air of central India. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2012;89(5):1091-97.
 15. Gholampour A, Nabizadeh R, Hassanvand MS, Taghipour H, Faridi S, Mahvi AH. Investigation of the ambient particulate matter concentration changes and assessing its health impacts in Tabriz. *Iranian Journal of Health and Environment*. 2015;7(4):541-56 (in Persian).
 16. USEPA. SLAMS/NAMS/PAMS network review guidance. Washington DC: Environmental Protection Agency; 1998. Report No.: EPA-454/R-98-003.
 17. USEPA. Compendium of methods for the determination of inorganic compounds in ambient air: Sampling of ambient air for total suspended particulate matter (SPM) and PM10 using high volume (HV) sampler. Washington DC: Environmental Protection Agency; 1999. Report No.: US.EPA-Method IO-2.1.EPA/625/R-96/010a.
 18. Cheng M-T, Chou W-C, Chio C-P, Hsu S-C, Su Y-R, Kuo P-H, et al. Compositions and source apportionments of atmospheric aerosol during Asian dust storm and local pollution in central Taiwan. *Journal of Atmospheric Chemistry*. 2008;61(2):155-73.
 19. Support ST, StataCorp. *Stata Statistical Software: Release 12*. Texas: StataCorp LP; 2011.
 20. Wang Y, Zhuang G, Zhang X, Huang K, Xu C, Tang A, et al. Chemical characteristics of PM2.5 during a typical haze episode in Guangzhou. *Atmospheric Environment*. 2006;40(16):2935-52.
 21. Huang X, Olmez I, Aras NK. Emissions of trace elements from motor vehicles: potential marker elements and source composition profile. *Atmospheric Environment*. 1994;28:1385-91.
 22. Shahsavani A, Naddafi K, Haghhighifard NJ, Mesdaghinia A, Yunesian M, Nabizadeh R, et al. Characterization of ionic composition of TSP and PM10 during the Middle Eastern Dust (MED) storms in Ahvaz, Iran. *Environmental Monitoring and Assessment*. 2012;184(11):6683-92.
 23. Wang Y, Zhuang G, Zhang X, Huang K, Xu C, Tang A, et al. The ion chemistry, seasonal cycle, and sources of PM2.5 and TSP aerosol in Shanghai. *Atmospheric Environment*. 2006;40(16):2935-52.
 24. Pilinis C, Seinfeld JH, Grosjean D. Water content of atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment*. 1989;23:1601-606.
 25. Hueglin C, Gehrig R, Baltensperger U, Gysel M, Monn C, Vonmont H. Chemical characterisation of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near-city and rural sites in Switzerland. *Atmospheric Environment*. 2005;39:637-51.
 26. Galarneau E. Source specificity and atmospheric processing of airborne PAHs: Implications for source apportionment. *Atmospheric Environment*. 2008;42(35):8139-49.
 27. Theodosi C, Grivas G, Zarmas P, Chaloulakou A, Mihalopoulos N. Mass and chemical composition of size-segregated aerosols (PM1, PM2.5, PM10) over Athens, Greece: local versus regional sources. *Atmo-*

spheric Chemistry and Physics. 2011;11(22):11895-911.

28. Kim NK, Park H-J, Kim YP. Chemical composition change in TSP due to dust storm at Gosan, Korea: do the concentrations of anthropogenic species increase due to dust storm? Water, Air, and Soil Pollution. 2009;204(1-4):165-75.



Available online: <http://ijhe.tums.ac.ir>

Original Article



Ionic Content and Sources Identification of Particulate Matter in the Ambient Air of Tabriz During 2013 to 2014

A Gholampour¹, MS Hassanvand², R Nabizadeh³, Z Alizadeh⁴, AH Mahvi^{5,6*}

1. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

2. Center for Air Pollution Research (CAPR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

3. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

4. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tabriz University of Medical Sciences, Tabriz, Iran

5. Center for Air Pollution Research (CAPR), Institute for Environmental Research (IER), Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

6. Department of Environmental Health Engineering, School of Public Health, Tehran University of Medical Sciences, Tehran, Iran

ARTICLE INFORMATION:

Received: 17 April 2016

Revised: 10 July 2016

Accepted: 17 July 2016

Published: 20 December 2016

Key words: Air pollution, Particulate matter, Ionic properties, Emission sources, Tabriz city

ABSTRACT

Background and Objective: The present study was carried out to determine the amount and ionic characterization of TSP and PM₁₀ aimed at identifying the potential emission sources of particulates in the ambient air of Tabriz.

Materials and Methods: TSP and PM₁₀ samples were collected by two high volume samplers during September 2013 to August 2014. Water-soluble ions in particulate matter were extracted using ultrasonic method and were identified by ion chromatography. Using Stata12 software, linear regression analysis was performed between the ions to determination of the major ionic component of the particulates. In addition, in order to identify the potential emission sources of PM₁₀, the rotation varimax model was used.

Results: Total measured water-soluble ions in TSP and PM₁₀ of the urban sampling site were 20.33±20.77 and 16.04±14.08 µg/m³, respectively. Among all detected ions, sulfate (8.69±5.79 µg/m³) and nitrate (8.47±7.9 µg/m³) were the dominant constituents followed by calcium and sodium.

Conclusion: The modeling results revealed that the soils of surrounding ground together with secondary PM and also resuspension of PM from polluted soil account for 80 percent of PM₁₀ mass.

***Corresponding Author:**

ahmahvi@yahoo.com